

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY

(11)Publication number : 2000-154713

(43)Date of publication of application : 06.06.2000

(51)Int.CI.

F01N 3/10
 B01D 53/94
 F01N 3/08
 F01N 3/24
 F01N 3/28
 F02D 41/04

(21)Application number : 11-220418

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP
 TOYOTA CENTRAL RES & DEV
 LAB INC

(22)Date of filing : 03.08.1999

(72)Inventor : KATO KENJI
 ITO TAKAAKI
 TANAKA HIROSHI
 KUBO SHUICHI
 MANDOKORO YOSHIYUKI
 TAKI MASAHIRO

(30)Priority

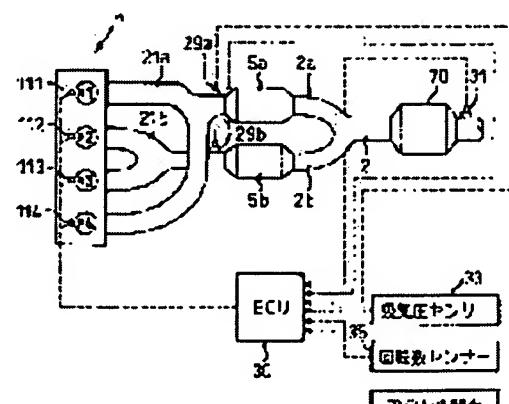
Priority number : 10264596 Priority date : 18.09.1998 Priority country : JP

(54) EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the NOX cleaning capacity of an NOX absorption-reduction catalyst.

SOLUTION: A converter 70 incorporating an NOX absorption-reduction catalyst is arranged in an exhaust gas passage 2 of an engine 1. In addition to the NOX absorption-reduction catalyst, an oxygen storage component which absorbs oxygen in exhaust gas when the exhaust air fuel ratio is lean and which releases the



absorbed oxygen when the air fuel ratio of inflow exhaust gas is rich, is supported in the first half part (inlet part) of a carrier for the NOX absorption-reduction catalyst in the converter. After the engine 1 is operated at lean air fuel ratio for the NOX absorption-reduction catalyst to absorb NOX, the engine is operated at rich air fuel ratio for NOX to be released from the NOX absorption-reduction catalyst to reduce and clean the catalyst. Then, oxygen is released from the oxygen storage component supported in the first half of the carrier to react with H₂, CO components and the like, and the temperature of the NOX absorption-reduction catalyst rises by the heat of reaction. Thus, activity of the catalyst is increased to improve the NOX cleaning capacity of the NOX absorption-reduction catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3370957

[Date of registration] 15.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-154713

(P2000-154713A)

(43)公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード ⁸ (参考)
F 01 N 3/10		F 01 N 3/10	A
B 01 D 53/94		3/08	Z A B A
F 01 N 3/08	Z A B	3/24	R
3/24		3/28	3 0 1 C
3/28	3 0 1		3 0 1 Q

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平11-220418	(71)出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	平成11年8月3日(1999.8.3)	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(31)優先権主張番号	特願平10-264596	(72)発明者	加藤 健治 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動 車株式会社内
(32)優先日	平成10年9月18日(1998.9.18)	(74)代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外3名)
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

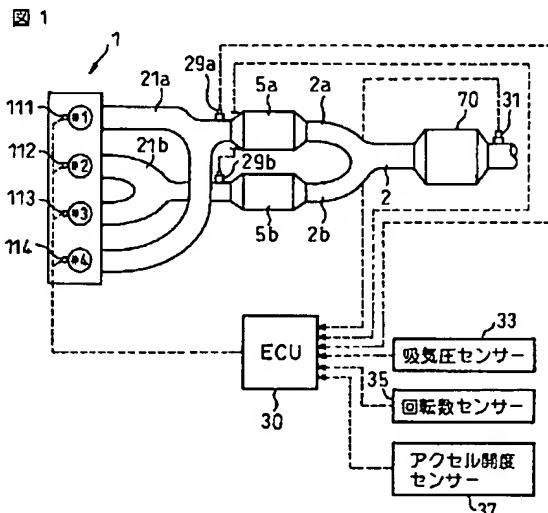
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57)【要約】

【課題】 NO_x 吸収還元触媒の NO_x 処理能力を向上させる。

【解決手段】 機関1の排気通路2に NO_x 吸収還元触媒を内蔵したコンバータ70を配置する。コンバータ内に NO_x 吸収還元触媒の担体前半部分(入口側部分)には NO_x 吸収還元触媒に加えて排気空燃比がリーンの時に排気中の酸素を吸収し、流入する排気空燃比がリッチのときに吸収した酸素を放出する酸素貯蔵成分を担持させる。機関1をリーン空燃比で運転させ NO_x 吸収還元触媒に NO_x を吸収させた後機関をリッチ空燃比で運転して、 NO_x 吸収還元触媒から NO_x を放出させ還元処理する際に、担体前半に担持された酸素貯蔵成分から酸素が放出され、排気中の H_2 、 CO 成分等と反応し、この反応熱により NO_x 吸収還元触媒温度が上昇する。これにより触媒の活性が増大するため NO_x 吸収還元触媒の NO_x 処理能力が向上するようになる。



1…内燃機関
2…排気通路
5 a, 5 b…スタートキャタリスト
30…電子制御ユニット (ECU)
70…コンバータ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 必要に応じてリーン空燃比での運転とリッチ空燃比での運転とを選択可能な内燃機関の排気通路に、流入する排気の空燃比がリーンのときに排気中の NO_x を吸収し流入する排気の空燃比がリッチのときに吸収した NO_x を放出するとともに還元浄化する NO_x 吸蔵還元触媒を配置し、機関がリーン空燃比で運転されたときに NO_x 吸蔵還元触媒に排気中の NO_x を吸収させ、機関がリッチ空燃比で運転されたときに、吸収した NO_x を NO_x 吸蔵還元触媒から放出させ還元浄化する内燃機関の排気浄化装置において、

前記 NO_x 吸蔵還元触媒の担体の、排気入口側端面から中央部にかかる担体前半部分に排気の空燃比がリーンの時に排気中の酸素を吸収し、排気の空燃比がリッチのときに吸収した酸素を放出する酸素貯蔵成分を担持させた内燃機関の排気浄化装置。

【請求項2】 前記担体前半部分に更に三元触媒成分を担持させた請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項3】 必要に応じてリーン空燃比での運転とリッチ空燃比での運転とを選択可能な内燃機関の排気通路に、流入する排気の空燃比がリーンのときに排気中の NO_x を吸収し流入する排気の空燃比がリッチのときに、吸収した NO_x を放出するとともに還元浄化する NO_x 吸蔵還元触媒を配置し、機関がリーン空燃比で運転されたときに NO_x 吸蔵還元触媒に排気中の NO_x を吸収させ、機関がリッチ空燃比で運転されたときに吸収した NO_x を NO_x 吸蔵還元触媒から放出させ還元浄化する内燃機関の排気浄化装置において、前記 NO_x 吸蔵還元触媒の上流側の機関排気通路に前記 NO_x 吸蔵還元触媒の担体に隣接して三元触媒を配置した内燃機関の排気浄化装置。

【請求項4】 前記三元触媒と前記 NO_x 吸蔵還元触媒との容積比が1対1である請求項3に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項5】 前記三元触媒は、更に流入する排気の空燃比がリーンのときに排気中の酸素を吸収し、流入する排気の空燃比がリッチのときに吸収した酸素を放出する酸素貯蔵機能を有する請求項3または4に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項6】 必要に応じてリーン空燃比での運転とリッチ空燃比での運転とを選択可能な内燃機関の排気通路に、流入する排気の空燃比がリーンのときに排気中の NO_x を吸収し流入する排気の空燃比がリッチのときに吸収した NO_x を放出するとともに還元浄化する NO_x 吸蔵還元触媒を配置し、機関がリーン空燃比で運転されたときに NO_x 吸蔵還元触媒に排気中の NO_x を吸収させ、機関がリッチ空燃比で運転されたときに、吸収した NO_x を NO_x 吸蔵還元触媒から放出させ還元浄化する内燃機関の排気浄化装置において、

前記 NO_x 吸蔵還元触媒は担体と、該担体上に NO_x 吸

蔵還元触媒成分を担持した NO_x 吸蔵還元触媒層と、該 NO_x 吸蔵還元触媒層上側に排気の空燃比がリーンの時に排気中の酸素を吸収し、排気の空燃比がリッチのときに吸収した酸素を放出する酸素貯蔵成分を担持させた酸素貯蔵成分層とを備えた内燃機関の排気浄化装置。

【請求項7】 前記酸素貯蔵成分層は、貴金属成分と酸素貯蔵成分としてのセリウム成分とを担持したゼオライト層からなる請求項6に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項8】 前記セリウムはセリアージルコニア固溶体の形で担持され、該固溶体の前記酸素貯蔵成分層における担持量は30グラム/リットルから50グラム/リットルの範囲である請求項7に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項9】 前記 NO_x 吸蔵還元触媒担体の前半部における酸素貯蔵成分はセリアージルコニア固溶体の形で担持されたセリウムであり、該固溶体の担持量は30グラム/リットルから50グラム/リットルの範囲である請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、内燃機関の排気浄化装置に関し、詳細には流入する排気の空燃比がリーンのときに排気中の NO_x を吸収し、流入する排気の空燃比がリッチのときに吸収した NO_x を出し還元浄化する NO_x 吸蔵還元触媒を備えた排気浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 流入する排気空燃比がリーンのときに排気中の NO_x （窒素酸化物）を吸収し、流入する排気空燃比がリッチになると吸収した NO_x を出し還元浄化する NO_x 吸蔵還元触媒が知られている。この種の NO_x 吸蔵還元触媒を使用した排気浄化装置の例としては、例えば特許登録第2600492号に記載されたものがある。上記特許の排気浄化装置はリーン空燃比運転を行う機関の排気通路に NO_x 吸蔵還元触媒を配置し、機関のリーン空燃比運転中に NO_x 吸蔵還元触媒に排気中の NO_x を吸収させ、 NO_x 吸蔵還元触媒の NO_x 吸収量が増大したときに機関を短時間理論空燃比以下の空燃比（すなわちリッチ空燃比）で運転するリッチスパイク操作を行うことにより、 NO_x 吸蔵還元触媒から吸収した NO_x を放出させるとともに放出された NO_x を還元浄化している。すなわち、機関の運転空燃比がリッチになると、リーン空燃比運転時に較べて排気中の酸素濃度が急激に低下するとともに排気中の未燃H_C、CO成分の量が急激に増大する。このため、リッチスパイク操作により機関運転空燃比がリッチ空燃比に切り換えられると、 NO_x 吸蔵還元触媒から NO_x が放出され、 NO_x 吸蔵還元触媒上で排気中の未燃H_C、CO成分と反応し還元される。

【0003】 また、上記特許登録第2600492号

は、 NO_x 吸収還元触媒上流側の排気通路に三元触媒を配置して機関始動時に機関から排出されるHC、CO成分を浄化するようにした構成を開示している。上記特許の三元触媒は機関排気マニホールド近傍に配置され機関からの高温の排気が通過するため、機関始動後短時間で昇温し三元触媒の活性化温度に到達する。このため、機関始動後暖機までの間に比較的多量に機関から排出されるHC、COが上記三元触媒により酸化され、機関始動後暖機完了までの排気性状が向上する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来、上記特許登録第2600492号のように、 NO_x 吸収還元触媒上流側の排気通路に三元触媒を配置した場合には、三元触媒が O_2 ストレージ機能を有していると NO_x 吸収還元触媒に流入する排気の空燃比変化の遅れにより NO_x 吸収還元触媒の排気浄化能力が低下する場合があることが判明している。

【0005】公知のように、三元触媒には白金Pt、パラジウムPd、ロジウムRh等の貴金属触媒成分の他に、助剤としてセリウムCe等の金属成分を担持させることにより酸素貯蔵機能(O_2 ストレージ機能)を付与することができる。すなわち、添加剤として触媒に担持されたセリウムは、触媒に流入する排気の空燃比が理論空燃比より高いときに(排気空燃比がリーンのときに)排気中の酸素と結合してセリア(酸化セリウムIV: CeO₂)を形成し酸素を貯蔵する。また、流入する排気の空燃比が理論空燃比以下のときに(排気空燃比がリッチのときに)は、セリアは酸素を放出して酸化セリウムII (Ce₂O₃)になるため酸素が放出される。このため、 O_2 ストレージ機能を有する三元触媒では、排気空燃比がリーンからリッチに変化すると三元触媒から酸素が放出され、三元触媒に流入する排気空燃比がリッチに変化しても、三元触媒から酸素が放出されている間は三元触媒を通過した排気の空燃比は理論空燃比近傍に維持される。

【0006】ところが、 NO_x 吸収還元触媒上流側の排気通路に配置した三元触媒が O_2 ストレージを有すると、機関のリッチスパイク運転時に機関からの排気空燃比がリーンからリッチに変化しても、 NO_x 吸収還元触媒に流入する排気は直ちにはリッチ空燃比にならず一時的に理論空燃比近傍に維持されることになる。このように、排気空燃比がリーン空燃比から理論空燃比近傍の空燃比に変化すると NO_x 吸収還元触媒からは NO_x が放出されるものの、排気空燃比が充分にリッチになっておらず、排気中には放出された NO_x の全量を還元するに充分なHC、CO成分が含まれていないため還元されないままの NO_x が NO_x 吸収還元触媒下流側に流出する場合が生じるのである。

【0007】このため、従来は NO_x 吸収還元触媒を使用する場合には NO_x 吸収還元触媒の上流側の排気通路

には O_2 ストレージ機能を有するものを配置することは好ましくないと考えられ、上流側の排気通路に三元触媒を配置する場合には、セリウムの担持をやめて O_2 ストレージ機能を低下させる等の対策が必要とされていた。【0008】ところが、本願発明者等の研究によると NO_x 吸収還元触媒からの NO_x 放出時には逆に NO_x 吸収還元触媒上流側の近接した位置に三元触媒等の O_2 ストレージ成分を有するものを配置すると NO_x 吸収還元触媒の NO_x 浄化性能が向上することが判明した。すなわち、 NO_x 吸収還元触媒からの NO_x 放出時には触媒に流入する排気はリッチ空燃比である必要があるが、このときに NO_x 吸収還元触媒上流側の近接した位置に配置された O_2 ストレージ成分から酸素が放出されると NO_x の放出、還元速度が大幅に上昇することが判明している。

【0009】なぜ NO_x 吸収還元触媒上流側に近接して O_2 ストレージ成分を有するものを配置すると NO_x 吸収還元触媒の NO_x 吸収還元触媒浄化性能が向上するかの理由については現在のところ正確には判っていないが、 NO_x 吸収還元触媒から NO_x を放出させるためにリッチ空燃比の排気を供給したときに上流側の近接した位置に O_2 ストレージ成分が存在すると、 O_2 ストレージ成分から放出された酸素により排気中のHC、CO成分等が酸化され反応熱により NO_x 吸収還元触媒上の触媒成分温度が上昇することが原因の一つと考えられる。すなわち、 NO_x 吸収還元触媒成分の温度上昇により NO_x 吸収還元触媒からの NO_x の放出が促進されるとともに、触媒活性が向上し放出された NO_x の浄化率が向上することが理由の一つと考えられる。この点については後に詳述するが、このため、 NO_x 吸収還元触媒上流側に配置する三元触媒等からできるだけ O_2 ストレージ機能を削減するようにすると従来考えられていたのとは逆に、充分に NO_x 吸収還元触媒の浄化性能を利用できない場合が生じる問題がある。

【0010】また、上記特許登録第2600492号のように、リーン空燃比運転中にリッチスパイク運転を行い排気空燃比をリッチ空燃比にすると排気中のHC、CO成分の量が急激に増大するが、HC、CO成分は NO_x 吸収還元触媒の触媒成分に付着しやすい性質があるため、 NO_x 吸収還元触媒に流入する排気中のHC、CO成分が急激に増大すると触媒成分表面が付着したHCやCOにより覆われてしまい、触媒としての機能が低下する問題、すなわちHC被毒やCO被毒が生じてしまい、 NO_x 吸収還元触媒の NO_x 浄化能力が低下する問題がある。

【0011】本発明は上記問題の1つまたはそれ以上を解決し、常に高い NO_x 浄化能力を発揮することが可能な内燃機関の排気浄化装置を提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明によれば、必要に応じてリーン空燃比での運転とリッチ空燃比での運転とを選択可能な内燃機関の排気通路に、流入する排気の空燃比がリーンのときに排気中のNO_xを吸収し流入する排気の空燃比がリッチのときに吸収したNO_xを放出するとともに還元浄化するNO_x吸蔵還元触媒を配置し、機関がリーン空燃比で運転されたときにNO_x吸蔵還元触媒に排気中のNO_xを吸収させ、機関がリッチ空燃比で運転されたときに、吸収したNO_xをNO_x吸蔵還元触媒から放出させ還元浄化する内燃機関の排気浄化装置において、前記NO_x吸蔵還元触媒担体の、排気入口側端面から中央部にかかる担体前半部分に排気の空燃比がリーンの時に排気中の酸素を吸収し、排気の空燃比がリッチのときに吸収した酸素を放出する酸素貯蔵成分を担持させた内燃機関の排気浄化装置が提供される。

【0013】すなわち、請求項1の発明では、NO_x吸蔵還元触媒担体の前半部分には酸素貯蔵機能(O₂ストレージ機能)を有する酸素貯蔵成分が担持されている。このため、NO_x吸蔵還元触媒からNO_xを放出、還元浄化するためにNO_x吸蔵還元触媒に流入する排気をリッチ空燃比に変化させると、同時に酸素貯蔵成分から酸素が放出されてNO_x吸蔵還元触媒の担体表面、すなわち担持されたNO_x吸蔵還元触媒の触媒成分表面付近では、排気中のH₂、CO等が酸素貯蔵成分の吸蔵した酸素により酸化されるため酸化反応熱によりNO_x吸蔵還元触媒成分の温度が上昇する。このため、NO_x吸蔵還元触媒の活性が向上し、NO_x吸蔵還元触媒からのNO_x放出速度が増大するとともに、放出されたNO_xの還元効率が向上するようになる。

【0014】NO_x吸蔵還元触媒に流入する排気空燃比がリーンのとき、流入する排気中のNO_xは主に触媒担体の入口側半分(前半部分)に担持されたNO_x吸蔵還元触媒に吸収され、前半部分のNO_x吸蔵量が後半よりも多くなる傾向があり、NO_x放出時にもNO_xは主に担体前半部分から放出される。このため、担体前半部分に酸素貯蔵成分を担持させることにより放出されたNO_xが装置全体として効率的に還元浄化されるようになる。

【0015】請求項2に記載の発明によれば、前記担体前半部分に更に三元触媒成分を担持させた請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置が提供される。すなわち、請求項2に記載の発明では、NO_x吸蔵還元触媒の担体前半部には酸素貯蔵成分に加えて更に三元触媒成分が担持されている。NO_x吸蔵還元触媒からのNO_x放出のために機関がリッチ空燃比で運転されるとNO_x吸蔵還元触媒に流入する排気中のHC、CO成分量が急激に増大するが、本発明ではNO_x吸蔵還元触媒の担体前半部分に三元触媒と酸素貯蔵成分が担持されているため、請求項1の作用に加えて、排気中のHC、CO成分の一部は酸素貯蔵成分から放出される酸素と三元触媒上で反応

し、HC、CO成分の急激な増加が防止される。このため、排気中のHC、CO成分の増大によりNO_x吸蔵還元触媒の被毒が抑制される。更に、三元触媒はリッチ空燃比下でCOとH₂OとからH₂を生成する水性ガスシフト反応を生じる。H₂は非常に還元性が強く、NO_x吸蔵還元触媒から放出されたNO_xを還元する還元剤としてHCやCOよりも効果的である。このため、本発明のようにNO_x吸蔵還元触媒担体前半に三元触媒を担持させることにより、排気中のCO量を低減してCOによる被毒の発生を防止することともに、NO_x吸蔵還元触媒にH₂を供給して放出されたNO_xを効率的に還元することが可能となる。また上記に加え、機関の形式によってはリーン空燃比運転時の排気にも比較的多量のHC成分が含まれているためリーン空燃比運転中にもNO_x吸蔵還元触媒の被毒が生じる場合があるが、このように三元触媒成分をNO_x吸蔵還元触媒担体前半に担持させることによりこれらの機関におけるリーン空燃比運転中のHC被毒の発生も防止されるようになる。

【0016】請求項3に記載の発明によれば、必要に応じてリーン空燃比での運転とリッチ空燃比での運転とを選択可能な内燃機関の排気通路に、流入する排気の空燃比がリーンのときに排気中のNO_xを吸収し流入する排気の空燃比がリッチのときに吸収したNO_xを放出するとともに還元浄化するNO_x吸蔵還元触媒を配置し、機関がリーン空燃比で運転されたときにNO_x吸蔵還元触媒に排気中のNO_xを吸収させ、機関がリッチ空燃比で運転されたときに吸収したNO_xをNO_x吸蔵還元触媒から放出させ還元浄化する内燃機関の排気浄化装置において、前記NO_x吸蔵還元触媒の上流側の機関排気通路に前記NO_x吸蔵還元触媒担体に隣接して三元触媒を配置した内燃機関の排気浄化装置が提供される。

【0017】すなわち、請求項3の発明では、NO_x吸蔵還元触媒の上流側に別体の三元触媒を隣接配置しているため、請求項2の発明と同様にCO被毒の防止と水性ガスシフト反応によるH₂の生成の作用、及びリーン空燃比運転時のHC、COによるNO_x吸蔵還元触媒の被毒の抑制作用を得ることができる。請求項4に記載の発明によれば、前記三元触媒と前記NO_x吸蔵還元触媒との容積比が1対1である請求項3に記載の内燃機関の排気浄化装置が提供される。

【0018】すなわち、請求項4の発明では三元触媒とNO_x吸蔵還元触媒との容積比は1対1とされている。請求項3の発明のように、NO_x吸蔵還元触媒の上流側に三元触媒を隣接配置した場合には、三元触媒とNO_x吸蔵還元触媒との容積比を1対1とした場合に最もNO_xの浄化率が高くなることが実験的に判明している。このため、請求項3の発明において三元触媒とNO_x吸蔵還元触媒との容積比を1対1とすることにより最大のNO_x浄化率を得ることが可能となる。

【0019】請求項5に記載の発明によれば、前記三元

触媒は、更に流入する排気の空燃比がリーンのときに排気中の酸素を吸収し、流入する排気の空燃比がリッチのときに吸収した酸素を放出する酸素貯蔵機能を有する請求項3または4に記載の内燃機関の排気浄化装置が提供される。すなわち、請求項5の発明では、NO_x吸蔵還元触媒の上流側の三元触媒は酸素貯蔵機能を有している。このため、請求項3、請求項4の発明の作用に加えて更に、機関運転空燃比がリーンからリッチに切り換えた際の排気中のHC、CO成分の一部が三元触媒から放出される酸素により酸化されるようになり、NO_x吸蔵還元触媒に流入する排気中のHC、CO成分の急激な増大が抑制されNO_x吸蔵還元触媒の被毒が防止されるとともに、HC、CO成分の酸化による反応熱のためNO_x吸蔵還元触媒温度が上昇しNO_x吸蔵還元触媒のNO_x浄化率が向上する。

【0020】請求項6に記載の発明によれば、必要に応じてリーン空燃比での運転とリッチ空燃比での運転とを選択可能な内燃機関の排気通路に、流入する排気の空燃比がリーンのときに排気中のNO_xを吸収し流入する排気の空燃比がリッチのときに吸収したNO_xを放出するとともに還元浄化するNO_x吸蔵還元触媒を配置し、機関がリーン空燃比で運転されたときにNO_x吸蔵還元触媒に排気中のNO_xを吸収させ、機関がリッチ空燃比で運転されたときに、吸収したNO_xをNO_x吸蔵還元触媒から放出させ還元浄化する内燃機関の排気浄化装置において、前記NO_x吸蔵還元触媒は担体と、該担体上にNO_x吸蔵還元触媒成分を担持したNO_x吸蔵還元触媒層と、該NO_x吸蔵還元触媒層上側に排気の空燃比がリーンの時に排気中の酸素を吸収し、排気の空燃比がリッチのときに吸収した酸素を放出する酸素貯蔵成分を担持させた酸素貯蔵成分層とを備えた内燃機関の排気浄化装置が提供される。

【0021】すなわち、請求項6の発明ではNO_x吸蔵還元触媒は2層コーティング構造とされ、担体上にNO_x吸蔵還元触媒層と、このNO_x吸蔵還元触媒層の上側（すなわち排気側）に酸素貯蔵成分層が形成されている。このため、NO_x吸蔵還元触媒からのNO_x放出時に酸素貯蔵成分層での排気中のCO等の反応により生じた熱が直接NO_x吸蔵還元触媒成分に伝達され、NO_x吸蔵還元触媒成分の温度上昇が効率的に行われる。

【0022】請求項7に記載の発明によれば、前記酸素貯蔵成分層は、貴金属成分と酸素貯蔵成分としてのセリウム成分とを担持したゼオライト層からなる請求項6に記載の内燃機関の排気浄化装置が提供される。すなわち、請求項7の発明では酸素貯蔵成分層はモルデナイト等のゼオライト層にセリウム成分を担持して構成される。このため、請求項6の作用に加えて、排気中のSO_x等の成分が上側のゼオライト層に吸着されて下層のNO_x吸蔵還元触媒成分に到達しないようになり、NO_x吸蔵還元触媒のSO_x被毒が抑制される。

【0023】請求項8に記載の発明によれば、前記セリウムはセリアージルコニア固溶体の形で担持され、該固溶体の前記酸素貯蔵成分層における担持量は30グラム/リットルから50グラム/リットルの範囲である請求項7に記載の内燃機関の排気浄化装置が提供される。請求項9に記載の発明によれば、前記NO_x吸蔵還元触媒担体の前半部における酸素貯蔵成分はセリアージルコニア固溶体の形で担持されたセリウムであり、該固溶体の担持量は30グラム/リットルから50グラム/リットルの範囲である請求項1に記載の内燃機関の排気浄化装置が提供される。

【0024】すなわち、請求項8と請求項9の発明によれば、NO_x吸蔵還元触媒の上流側に近接して配置された酸素貯蔵成分の量が最適な範囲とされる。酸素貯蔵成分の量が過少な場合には、NO_x吸蔵還元触媒からのNO_x放出時にNO_x吸蔵還元触媒成分の昇温が不充分になる。また、酸素貯蔵成分の量が過大である場合にはNO_x放出時に排気中の還元剤成分のうち酸素貯蔵成分と反応する量が増大するため、NO_x吸蔵還元触媒成分に到達する排気中の還元剤成分の量が少くなり、放出されたNO_xがNO_x吸蔵還元触媒上で充分に還元されなくなる場合がある。請求項8及び請求項9の発明では、NO_x吸蔵還元触媒上流側に配置する酸素貯蔵成分の量を最適化することにより、NO_x放出時にNO_x吸蔵還元触媒の温度を充分に昇温させながら適量の還元剤成分をNO_x吸蔵還元触媒に到達させることが可能となるため、NO_x吸蔵還元触媒のNO_x浄化率が大幅に向上するようになる。

【0025】

【発明の実施の形態】図1は、本発明を自動車用内燃機関に適用した場合の、実施形態の概略構成を説明する図である。図1において、1は自動車用内燃機関を示す。本実施形態では、機関1は#1から#4の4つの気筒を備えた4気筒ガソリン機関とされ、#1から#4気筒には直接気筒内に燃料を噴射する燃料噴射弁111から114が設けられている。後述するように、本実施形態の内燃機関1は、理論空燃比より高い（リーンな）空燃比で運転可能なリーンバーンエンジンとされている。

【0026】また、本実施形態では#1から#4の気筒は互いに点火時期が連続しない2つの気筒からなる2つの気筒群にグループ分けされている。（例えば、図1の実施形態では、気筒点火順序は1-3-4-2であり、#1、#4の気筒と#2、#3の気筒とがそれぞれ気筒群を構成している。）また、各気筒の排気ポートは気筒群毎に排気マニホールドに接続され、気筒群毎の排気通路に接続されている。図1において、21aは#1、#4気筒からなる気筒群の排気ポートを個別排気通路2aに接続する排気マニホールド、21bは#2、#3気筒からなる気筒群の排気ポートを個別排気通路2bに接続する排気マニホールドである。本実施形態では、個別排気通路

2a、2b上には、三元触媒からなるスタートキャタリスト（以下「SC」と呼ぶ）5aと5bがそれぞれ配置されている。また、個別排気通路2a、2bはSC下流側で共通の排気通路2に合流している。

【0027】共通排気通路2上には、後述するNO_x吸収還元触媒7をケーシングに収納したコンバータ70が配置されている。コンバータ70の構成については後述する。図1に29a、29bで示すのは、個別排気通路2a、2bのSC5a、5b上流側に配置された上流側空燃比センサ、31で示すのは、排気通路2のコンバータ70下流側に配置された下流側空燃比センサである。空燃比センサ29a、29b及び31は、広い空燃比範囲で排気空燃比に対応する電圧信号を出力する、いわゆるリニア空燃比センサとされている。

【0028】更に、図1に30で示すのは機関1の電子制御ユニット（ECU）である。ECU30は、本実施形態ではRAM、ROM、CPUを備えた公知の構成のマイクロコンピュータとされ、機関1の点火時期制御や燃料噴射制御等の基本制御を行なっている。また、本実施形態では、ECU30は上記の基本制御を行う他に、後述するように機関運転状態に応じて筒内噴射弁111から114の燃料噴射モードを変更し機関の運転空燃比を変更する制御を行なう。また、本実施形態では、ECU30は後述する方法で機関運転状態に基づいてNO_x吸収還元触媒のNO_x吸収量を推定するとともに、推定したNO_x吸収量が所定量まで増大すると吸収したNO_xを放出させるために機関のリーン空燃比運転中に短時間運転空燃比をリッチ空燃比に切り換えるリッチスパイク操作を行なう。

【0029】ECU30の入力ポートには、上流側空燃比センサ29a、29bからSC5a、5b上流側における排気空燃比を表す信号と、空燃比センサ31からコンバータ70下流側における排気空燃比を表す信号が、また、図示しない機関吸気マニホールドに設けられた吸気圧センサ33から機関の吸気圧力に対応する信号がそれぞれ入力されている他、機関クランク軸（図示せず）近傍に配置された回転数センサ35から機関回転数に対応する信号が入力されている。更に、本実施形態では、ECU30の入力ポートには機関1のアクセルペダル（図示せず）近傍に配置したアクセル開度センサ37から運転者のアクセルペダル踏込み量（アクセル開度）を表す信号が入力されている。また、ECU30の出力ポートは、各気筒への燃料噴射量及び燃料噴射時期を制御するために、図示しない燃料噴射回路を介して各気筒の燃料噴射弁111から114に接続されている。

【0030】本実施形態では、ECU30は機関1を機関の運転状態に応じて以下の5つの燃焼モードで運転する。

- ① リーン空燃比成層燃焼（圧縮行程1回噴射）
- ② リーン空燃比均質混合気／成層燃焼（吸気行程／圧

縮行程2回噴射）

③ リーン空燃比均質混合気燃焼（吸気行程1回噴射）

④ 理論空燃比均質混合気燃焼（吸気行程1回噴射）

⑤ リッチ空燃比均質混合気燃焼（吸気行程1回噴射）

すなわち、機関1の軽負荷運転領域では、上記①のリーン空燃比成層燃焼が行なわれる。この状態では、筒内燃料噴射は各気筒の圧縮行程後半に1回のみ行なわれ噴射された燃料は気筒点火プラグ近傍に可燃空燃比混合気の層を形成する。また、この運転状態での燃料噴射量は極めて少なく、気筒内の全体としての空燃比は25から30程度になる。

【0031】また、上記①の状態から負荷が増大して低負荷運転領域になると、上記②リーン空燃比均質混合気／成層燃焼が行なわれる。機関負荷が増大するにつれて気筒内に噴射する燃料は増量されるが、上記①の成層燃焼では燃料噴射を圧縮行程後半に行なうため、噴射時間が限られてしまい成層させることのできる燃料量には限界がある。そこで、この負荷領域では圧縮行程後半の燃料噴射だけでは不足する燃料の量を予め吸気行程前半に噴射することにより目標量の燃料を気筒に供給するようしている。吸気行程前半に気筒内に噴射された燃料は着火時までに極めてリーンな均質混合気を生成する。圧縮行程後半ではこの極めてリーンな均質混合気中に更に燃料が噴射され点火プラグ近傍に着火可能な可燃混合気の層が生成される。着火時にはこの可燃混合気層が燃焼を開始し周囲の希薄な混合気層に火炎が伝播するため安定した燃焼が行なわれるようになる。この状態では吸気行程と圧縮行程での噴射により供給される燃料量は①より増量されるが、全体としての空燃比はやや低いリーン（例えば空燃比で20から30程度）になる。

【0032】更に機関負荷が増大すると、機関1では上記③のリーン空燃比均質混合気燃焼が行なわれる。この状態では燃料噴射は吸気行程前半に1回のみ実行され、燃料噴射量は上記②より更に増量される。この状態で気筒内に生成される均質混合気は理論空燃比に比較的近いリーン空燃比（例えば空燃比で1.5から2.5程度）となる。

【0033】更に機関負荷が増大して機関高負荷運転領域になると、③の状態から更に燃料が増量され、上記④の理論空燃比均質混合気運転が行なわれる。この状態では、気筒内には理論空燃比の均質な混合気が生成されるようになり、機関出力が増大する。また、更に機関負荷が増大して機関の全負荷運転になると、④の状態から燃料噴射量が更に増量され⑤のリッチ空燃比均質混合気運転が行なわれる。この状態では、気筒内に生成される均質混合気の空燃比はリッチ（例えば空燃比で1.2から1.4程度）になる。

【0034】本実施形態では、アクセル開度（運転者のアクセルペダル踏込み量）と機関回転数とに応じて予め実験等に基づいて最適な運転モード（上記①から⑤）が

設定されており、ECU30のROMにアクセル開度と機関回転数とを用いたマップとして格納してある。機関1運転中、ECU30はアクセル開度センサ37で検出したアクセル開度と機関回転数とに基づいて、現在上記①から⑤のいずれの運転モードを選択すべきかを決定し、それぞれのモードに応じて燃料噴射量及び燃料噴射時期及び回数を決定する。

【0035】すなわち、上記①から③のモード（リーン空燃比燃焼）が選択された場合には、ECU30は上記①から③のモード毎に予め準備されたマップに基づいて、アクセル開度と機関回転数とから燃料噴射量を決定する。又、上記④と⑤のモード（理論空燃比またはリッチ空燃比均質混合気燃焼）が選択された場合には、ECU30は上記④と⑤のモード毎に予め準備されたマップに基づいて、吸気圧センサ33で検出された吸気圧力と機関回転数とに基づいて燃料噴射量を設定する。

【0036】また、モード④（理論空燃比均質混合気燃焼）が選択された場合には、ECU30は更に上記により算出した燃料噴射量を、機関排気空燃比が理論空燃比となるように空燃比センサ29a、29b及び31の出力に基づいてフィードバック補正する。次に、本実施形態のコンバータ70について説明する。

【0037】図2は、本実施形態のコンバータ70の構成を示す断面図である。コンバータ70は、ケーシング70a内にNO_x吸蔵還元触媒7を収納した形式とされている。本実施形態のNO_x吸蔵還元触媒7は、例えばハニカム状に形成したコーチェライト等の担体を用いて、この担体表面にアルミナのコーティングを形成し、アルミナ層上に、例えばカリウムK、ナトリウムNa、リチウムLi、セシウムCsのようなアルカリ金属、バリウムBa、カルシウムCaのようなアルカリ土類、ランタンLa、セリウムCe、イットリウムYのような希土類から選ばれた少なくとも一つの成分と、白金Ptのような貴金属とを担持させたものである。NO_x吸蔵還元触媒は流入する排気ガスの空燃比がリーンのときに、排気中のNO_x（NO₂、NO）を硝酸イオンNO₃⁻の形で吸収し、流入排気ガス中の酸素濃度が低下すると吸収したNO_xを放出するNO_xの吸放出作用を行う。

【0038】例えば、機関1がリーン空燃比で運転されNO_x吸蔵還元触媒7に流入する排気がリーン空燃比である場合には、排気中のNO_x（NO）は例えば白金Pt上で酸化されて硝酸イオンを生成し、この硝酸イオンは、例えば吸収剤としてBaOが使用されている場合には吸収剤中に吸収されて酸化バリウムBaOと結合しながら硝酸イオンNO₃⁻の形で吸収剤内に拡散する。このため、リーン雰囲気下では排気中のNO_xがNO_x吸収剤内に硝酸塩の形で吸収されるようになる。

【0039】また、流入排気中の酸素濃度が大幅に低下すると（すなわち、排気の空燃比が理論空燃比またはリッチ空燃比になると）、白金Pt上で硝酸イオンの生

成量が減少するため、反応が逆方向に進むようになり、吸収剤内の硝酸イオンNO₃⁻はNO₂の形で吸収剤から放出されるようになる。この場合、排気中にCOやHC、H₂等の還元剤として機能する成分が存在すると白金Pt上でこれらの成分によりNO₂が還元される。

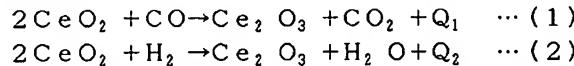
【0040】また、本実施形態では、担体の排気入口側の半分（前半部分）7aには、担体のアルミナ層に前述のNO_x吸蔵還元触媒成分に加えて、酸素貯蔵成分としてセリウムCe等の金属成分を比較的多量に担持させ、酸素貯蔵機能（O₂ストレージ機能）を持たせている。アルミナ層上に担持されたセリウムは、触媒に流入する排気の空燃比が理論空燃比より高いときに（排気空燃比がリーンのときに）排気中の酸素と結合してセリア（酸化セリウムIV：CeO₂）を形成し酸素を貯蔵する。また、流入する排気の空燃比が理論空燃比以下のときに（排気空燃比がリッチのときに）は、セリアは酸素を放出して酸化セリウムIII（Ce₂O₃）になるため酸素が放出される。すなわち、酸素貯蔵成分は、流入する排気空燃比がリーンのときに排気中の酸素を吸収し、流入する排気空燃比がリッチになると排気中に酸素を放出するO₂ストレージ作用を行なう。

【0041】本実施形態では、機関1のリーン空燃比運転中にNO_x吸蔵還元触媒7に吸収されたNO_x量が増大すると、短時間機関空燃比をリーン空燃比からリッチ空燃比に切り換えるリッチスパイク運転を行い、NO_x吸蔵還元触媒からのNO_xの放出と還元浄化を行なうようしている。本実施形態では、ECU30はNO_xカウンタの値を増減することによりNO_x吸蔵還元触媒7が吸収保持しているNO_x量を推定する。NO_x吸蔵還元触媒7に単位時間当たりに吸収されるNO_xの量はNO_x吸蔵還元触媒に単位時間当たりに流入する排気中のNO_x量、すなわち機関1で単位時間当たりに生成されるNO_x量に比例している。一方、機関で単位時間当たりに発生するNO_xの量は機関への燃料供給量、空燃比、排気流量等によって定まるため、機関運転条件が定まればNO_x吸蔵還元触媒に吸収されるNO_x量を知ることができる。本実施形態では、予め機関運転条件（アクセル開度、機関回転数、吸入空気量、吸気圧力、空燃比、燃料供給量など）を変えて機関が単位時間当たりに発生するNO_x量を実測し、NO_x吸蔵還元触媒7に単位時間当たりに吸収されるNO_x量を、例えば機関負荷（燃料噴射量）と機関回転数とを用いた数値マップの形でECU30のROMに格納している。ECU30は一定時間毎（上記の単位時間毎）に機関負荷（燃料噴射量）と機関回転数とからこのマップを用いて単位時間当たりにNO_x吸蔵還元触媒に吸収されたNO_x量を算出し、NO_xカウンタをこのNO_x吸収量だけ増大させる。これによりNO_xカウンタの値は常にNO_x吸蔵還元触媒7に吸収されたNO_xの量を表すようになる。ECU30は、機関のリーン空燃比運転中に、上記NO_x

カウンタの値が所定値以上に増大したときに、短時間機関をリッチ空燃比運転（前述のモード④または⑤の運転）に切り換えて機関の排気空燃比をリッチに変化させる。これにより、 NO_x 吸収還元触媒7にはリッチ空燃比の排気が流入するため、 NO_x 吸収還元触媒から吸収した NO_x が放出され、還元浄化される。

【0042】本実施形態では、 NO_x 吸収還元触媒7の担体前半部分7aに酸素貯蔵成分としてのセリウムを比較的多量に担持させることにより、 NO_x 吸収還元触媒からの NO_x 放出時における NO_x の浄化率を大幅に向上させている。 NO_x 吸収還元触媒7に近接させて酸素貯蔵成分を配置すると NO_x 吸収還元触媒の NO_x 浄化率がなぜ向上するかについては現在のところ明確には判っていないが、概略以下の理由によるものと考えられる。

【0043】① 酸素貯蔵成分からの酸素放出による NO_x 吸収還元触媒の温度上昇。



上記(1)、(2)の反応は発熱反応であり、反応により単位当たり Q_1 、 Q_2 の比較的多量の反応熱が発生する。このため、排気空燃比がリッチ空燃比に切り換えられるとセリアでは多量の熱が放出され、これにより近接して配置された NO_x 吸収還元触媒の温度が急激に上昇する。

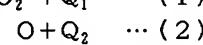
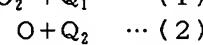
【0046】 NO_x 吸収還元触媒の温度が上昇すると、前述した NO_x 吸収還元触媒からの NO_x の放出メカニズムにおいて、 NO_x 吸収剤（例えばBaO）に硝酸イオンの形で吸収された NO_x のPt等の貴金属触媒成分上への移動速度が上昇する。一方、このとき貴金属触媒成分も温度が上昇しているため、触媒活性が増大している。このため、上記により吸収剤から貴金属触媒成分上に移動した NO_x は排気中のHC、CO成分や H_2 成分と活性に反応して還元される。すなわち、 NO_x 吸収還元触媒の温度上昇により、 NO_x 吸収還元触媒からの NO_x 放出速度と放出された NO_x の還元反応との両方が増進されるため、 NO_x の浄化率が大幅に増大するようになる。

【0047】なお、上記のように酸素貯蔵成分上での反応による NO_x 吸収還元触媒の温度上昇は、 NO_x 吸収還元触媒からの NO_x 放出時（すなわち排気空燃比がリッチ空燃比に切り換えられた時）のみに、しかも極めて短時間のうちに生じる点が NO_x の浄化率の向上に寄与するところが大きい。例えば、排気温度を高くすることにより、或いはヒータ等で加熱することにより NO_x 吸収還元触媒の温度を上昇させたのでは、酸素貯蔵成分を配置した場合に較べて NO_x の浄化率を充分に向上させることはできない。 NO_x 吸収還元触媒はある温度以上の領域ではリーン空燃比時の NO_x 吸収能力が低下することが知られている。 NO_x 吸収還元触媒の NO_x 吸収

例えば酸素貯蔵成分としてセリウム(Ce)を NO_x 吸収還元触媒担体前半部に担持させた場合、機関1がリーン空燃比運転中セリウムは排気中の酸素を吸収する。また、セリウムが吸収した酸素で飽和した状態（担持したセリウムの全量が酸素と結合してセリア(CeO_2)になった状態）では NO_x 吸収還元触媒7表面近傍の空燃比は充分にリーンであるため、 NO_x 吸収還元触媒7は排気中の NO_x を吸収する。

【0044】この状態で NO_x 吸収還元触媒7が NO_x を吸収後、機関1の運転空燃比がリッチ空燃比に切り換えられると、機関からの排気中の酸素濃度は低下し、排気中のHC、CO成分や H_2 成分が増大する。このリッチ空燃比の排気がセリア(CeO_2)に接触すると酸素貯蔵成分からは酸素が放出され、排気中のCOや H_2 成分と反応する。より正確には、セリアと排気中のCO、 H_2 成分との間に以下の反応が生じる。

【0045】



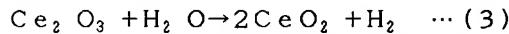
能力（最大 NO_x 吸収量）は NO_x 吸収還元触媒の吸収剤（例えばBaO）への NO_x 吸収速度と吸収剤からの NO_x 放出速度とが平衡する点として与えられる。一方、 NO_x 放出速度は上述したように吸収剤温度が上昇するほど高くなる。このため、吸収剤温度がある温度以上になると NO_x 吸収還元触媒の NO_x 吸収能力は温度の上昇とともに低下してしまう。従って、 NO_x 吸収時（リーン空燃比運転時）には NO_x 吸収還元触媒の温度をある程度以上高くすると NO_x 吸収還元触媒の NO_x 吸収能力は低下してしまう問題が生じるのである。一方、上述したように NO_x 吸収還元触媒からの NO_x 放出時（リッチ空燃比運転時）には、 NO_x 吸収還元触媒温度は高い方が NO_x 還元効率は向上する。このため、 NO_x 吸収還元触媒の吸収能力を低下させずに NO_x 還元効率を向上させ、全体として高い NO_x 浄化率を得るために NO_x 吸収還元触媒の NO_x 吸収時（リーン空燃比運転時）には比較的 NO_x 吸収還元触媒温度を低く維持し、 NO_x 放出時（リッチ空燃比運転時）には比較的 NO_x 吸収還元触媒温度を高くすることが必要となる。

【0048】ところが、排気温度の制御やヒータ等により NO_x 吸収還元触媒の温度を調節したのでは短時間で NO_x 吸収還元触媒温度を変化させることができないため、リーン空燃比運転時に NO_x 吸収還元触媒温度が過大になり NO_x 吸収能力の低下を招いたりリッチ空燃比運転時に充分に NO_x 吸収還元触媒温度を上昇させることができず NO_x の還元が不充分になったりする問題が生じる。これに対して、本実施形態のように NO_x 吸収還元触媒に近接して酸素貯蔵成分を配置した場合には、排気空燃比リーンからリッチに変化したときに極めて短時間で NO_x 吸収還元触媒の温度を上昇させることができ

きる。このため、リーン空燃比運転時には比較的 NO_x 吸収還元触媒温度を低く維持して NO_x 吸収能力の低下を防止しながら、リッチ空燃比運転時に短時間で NO_x 吸収還元触媒温度を上昇させ、全体として NO_x 処理率を向上させることが可能となるのである。

【0049】② 酸素貯蔵成分による H_2 の生成。

NO_x 吸収還元触媒に近接して酸素貯蔵成分を配置することにより NO_x 吸収還元触媒の NO_x 処理率が向上するもう一つの理由はリッチ空燃比時に酸素貯蔵成分により H_2 が生成されることによると考えられる。例えば、酸素貯蔵成分としてセリア (CeO_2) を使用した場合について説明すると、排気空燃比がリーンからリッチに変化するとセリアと排気中の H_2 、 CO 成分等とが反応して前述の(1)、(2)式で示した反応によりセリアから酸素が奪われて Ce_2O_3 が生成される。ところが、 Ce_2O_3 はリッチ空燃比下では、排気中の H_2 と、前述の(2)式とは逆の反応を生じて H_2 を生成する。すなわち、



H_2 は、 HC 、 CO に較べて還元力が高いため、 NO_x 放出時に排気中に H_2 が存在すると NO_x 吸収還元触媒から放出された NO_x の還元効率が増大し、 NO_x 吸収還元触媒全体としての NO_x 処理率が向上するようになる。このため、 NO_x 吸収還元触媒に近接して酸素貯蔵成分を配置すると NO_x 吸収還元触媒の処理率が向上する。

【0050】上述のように、 NO_x 吸収還元触媒の上流側に近接して酸素貯蔵成分を配置すると、 NO_x 吸収還元触媒の処理率が向上する理由は上記①または②の一方若しくは両方によるものと考えられる。

【0051】本実施形態で、 NO_x 吸収還元触媒担体の前半部分にのみ酸素貯蔵成分を担持させているのは、リーン空燃比運転中、 NO_x 吸収還元触媒には担体前端(排気入口)側から NO_x が吸収されていくため、本実施形態のように NO_x 吸収還元触媒が NO_x で飽和するよりかなり低い NO_x 吸収量でリッチスパイクを実施する場合には、 NO_x 吸収還元触媒からの NO_x 放出はほとんど担体の前半のみで生じるためである。

【0052】図3は、図1のコンバータ70の図2とは別の実施形態の構成を示す図である。図3において図2と同一の参考符号は同一の要素を示している。本実施形態では、担体の前半部分7bには図2の実施形態と同じセリウム等の酸素貯蔵成分とともに、白金Pt、ロジウムRh等の三元触媒成分を担持させている。すなわち、本実施形態の担体前半部分7bは、 NO_x 吸収還元触媒としての作用とともに、 O_2 ストレージ機能を有する三元触媒としての作用を有する。

【0053】本実施形態では、担体前半に NO_x 吸収還元触媒とともに担持された三元触媒成分は以下の作用を行う。

(1) NO_x 吸収還元触媒のリッチスパイク時の HC 、 CO 被毒の防止。

リッチスパイク時に機関運転空燃比がリーンからリッチに変更されると、排気中の HC 、 CO 成分量は急増する。ところが、 HC 、 CO 成分はともに NO_x 吸収還元触媒の白金等の触媒成分に付着しやすいため、空燃比変化時に排気中の HC 、 CO 成分が急増すると NO_x 吸収還元触媒の触媒成分表面が付着した HC 、 CO 成分で覆われてしまい、触媒の実効表面積が減少する、いわゆる HC 被毒や CO 被毒が生じる。被毒が生じると触媒上で $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2$ 及び $\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2$ の反応が生じにくくなり、 NO_x 吸収還元触媒の NO_x 処理能力が低下する。

【0054】これに対して、本実施形態のように、 NO_x 吸収還元触媒の担体前半7bが O_2 ストレージ機能を有する三元触媒として機能する場合には、リッチスパイク時に流入する排気中の HC 、 CO 成分の一部は酸素貯蔵成分から放出された酸素と三元触媒成分上で反応して酸化されるため、 NO_x 吸収還元触媒成分に到達する HC 、 CO の量の急増が抑制されるようになる。このため、特にリッチスパイク初期に HC 、 CO 被毒が生じて NO_x 吸収還元触媒の NO_x 処理能力が低下することが防止されるようになる。

(2) リーン空燃比運転時の HC 被毒の防止。

【0055】本実施形態の機関1のように、リーン空燃比運転時に成層燃焼(前述の燃焼モード①、②)を行う機関では均質混合気燃焼を行う機関に較べてリーン空燃比運転中の排気中の HC 成分量が多くなる。このため、リーン空燃比運転時にも NO_x 吸収還元触媒への HC の付着が生じ、被毒により NO_x 吸収還元触媒の NO_x 処理能力の低下が生じる場合がある。本実施形態では、担体前半部7bに三元触媒としての機能を持たせているため、リーン空燃比運転時に担体に流入する排気中の HC 成分は三元触媒成分上で排気中の酸素と反応して酸化されるようになり、 NO_x 吸収還元触媒への HC 付着量が低減される。このため、リーン空燃比運転時に成層燃焼を行う場合の NO_x 吸収還元触媒の HC 被毒の発生が防止される。

(3) 水性ガスシフト反応による H_2 の生成。

【0056】三元触媒は、リッチ空燃比下で $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ の水性ガスシフト反応を生じ、排気中の CO を H_2 に転換する作用を行う。 H_2 は HC 、 CO に比較して還元力が高いため、 NO_x 吸収還元触媒からの NO_x 放出時に排気中に H_2 が存在すると放出された NO_x の処理率が向上するようになる。更に、前述したように CO は NO_x 吸収還元触媒に付着して CO 被毒を起こす原因となる。このため、本実施形態のように担体前半部分7bに三元触媒としての機能を持たせることにより、 NO_x 吸収還元触媒の CO 被毒の抑制と還元剤としての H_2 生成との両方の作用を得ることが可能とな

る。

【0057】すなわち、本実施形態のコンバータ70では、図2の酸素貯蔵成分による作用に加えて、上記(1)から(3)に記載した作用が得られるようになる。次に、図1のコンバータ70の構成の別の実施形態について説明する。図4は、本実施形態のコンバータ70の構成を示す、図2、図3と同様な断面図である。図4において、図2、図3と同一の参照符号は同一の要素を示している。コンバータ70は、ケーシング70a内に、三元触媒9とNO_x吸蔵還元触媒7とを収納した形式とされ、三元触媒9はNO_x吸蔵還元触媒7の上流側(ケーシング70aの排気入口側)に配置されている。本実施形態の三元触媒9は、NO_x吸蔵還元触媒7と同様コージェライト等の担体上に形成したアルミナ層に白金Pt、ロジウムRh、パラジウムPd等の三元触媒成分を担持させたものである。また、NO_x吸蔵還元触媒7は図2、図3とは異なり、担体前半部分に酸素貯蔵成分や三元触媒成分を担持しておらずNO_x吸蔵還元触媒としてのみ機能する。すなわち、本実施形態の三元触媒9とNO_x吸蔵還元触媒7とは別体に形成され、互いに隣接して配置されている(三元触媒9とNO_x吸蔵還元触媒7とは互いに密着するように配置されても良いし、間に比較的小さい間隙が生じるよう配置されても良い)。すなわち、本実施形態では、排気は三元触媒9を通過した後NO_x吸蔵還元触媒7に流入するようにされている。

【0058】本実施形態では、三元触媒9に酸素貯蔵成分を添加してO₂ストレージ機能を持たせることにより、図3の実施形態で説明した(1)リッチスパイク時のHC、CO被毒の防止、(2)リーン空燃比運転時のHC被毒の防止、及び(3)水性ガスシフト反応によるH₂の生成、の3つの作用を得ることができる。また、酸素貯蔵成分を添加しない場合、すなわちO₂ストレージ機能を有さない三元触媒とした場合には、上記のうち(2)と(3)の作用を得ることができる。

【0059】また、図3のような三元触媒9とNO_x吸蔵還元触媒7とを隣接して配置する構成をとった場合、三元触媒9とNO_x吸蔵還元触媒7との容積比を1対1付近にすると最大のNO_x浄化率が得られることが実験的に判明している。以下に、一例として本実施形態に使用するコンバータの上流側部分と下流側部分に担持した成分及び量を示す。

【0060】(A) NO_x吸蔵還元触媒7(下流側部分)アルミナ層に、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、ジルコニア(ZrO₂)、バリウム(Ba)、リチウム(Li)、カリウム(K)及び焼成したセリウム(Ce)を担持させており、それぞれの成分量は以下の通りである。

Pt/Rh=2.5/0.25 グラム/リットル

Ba-Li-K=0.2-0.1-0.1モル/リットル

ル

Ce=20グラム/リットル、ZrO₂=50グラム/リットル

(B) 三元触媒9(上流側部分)

アルミナ層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)、ジルコニア(ZrO₂)、セリウム(Ce)を担持させている。セリウム、ジルコニアは複合酸化物として添加しており、焼成していない。それぞれの成分量は以下の通りである。

【0061】

Pt/Rh=1.5/0.3 グラム/リットル

Ce, ZrO₂(複合酸化物)=75グラム/リットル

Ce, ZrO₂の複合酸化物は焼成していないので、三元触媒9はNO_x吸蔵還元触媒7に較べてO₂ストレージ機能が極めて大きくなっている。容量が同一であればNO_x吸蔵還元触媒7部分の約10倍の酸素を吸収、放出することができると推定される。

【0062】また、本実施形態では、三元触媒9とNO_x吸蔵還元触媒7とは同一の径の担体を使用している。図5はコンバータ70において、上記のNO_x吸蔵還元触媒7と三元触媒9の長さの比率(容積比)を変えた場合のコンバータ全体としてのNO_x浄化率の変化を実測した結果を示すグラフである。図5において、縦軸はNO_x浄化率(コンバータ70に流入する排気中のNO_xのうち、コンバータ70で浄化されるNO_xの割合)、横軸は三元触媒9とNO_x吸蔵還元触媒7との担体の合計長さに占めるNO_x吸蔵還元触媒7の担体長さの比率を示している。

【0063】本実施形態のコンバータでは、NO_x吸蔵還元触媒7長さの比率が50パーセント付近でNO_x浄化率が最大になっている。従って、本実施形態のコンバータ70では、NO_x吸蔵還元触媒7部分と三元触媒9a部分との長さがほぼ等しい場合、すなわち両者の容積比が1対1付近の場合に最大の浄化率が得られることが判る。

【0064】次に、図1のコンバータ70の図2から図4とは異なる実施形態について説明する。図6は本実施形態におけるコンバータ70の構成を示す図2と同様な図である。本実施形態では、図1の実施形態と同様に担体上にNO_x吸蔵還元触媒と酸素貯蔵成分としてのセリウムを同時に担持させているが、セリウムは前半部だけでなく担体全長にわたって担持されている。また、図1の実施形態では担体上にNO_x吸蔵還元触媒成分と酸素貯蔵成分とが混合された状態で担持されていたのに対して、本実施形態では後述するようにNO_x吸蔵還元触媒成分と酸素貯蔵成分とが層状に分離された状態で担持されている点が相違している。

【0065】図7は、本実施形態のNO_x吸蔵還元触媒成分と酸素貯蔵成分との担持形態を模式的に示す断面図である。図7に示すように、本実施形態では担体71上

にNO_x吸蔵還元触媒層73が形成され、このNO_x吸蔵還元触媒層73上に更に酸素貯蔵成分層75が形成された、いわゆる2層コート形状とされており、排気はまず多孔質の酸素貯蔵成分層75を通過し、次いで下側のNO_x吸蔵還元触媒層73に到達する。すなわち、この場合も酸素貯蔵成分はNO_x吸蔵還元触媒成分の上流側に近接して配置されていることになる。

【0066】本実施形態においても、担体71としては、ハニカム状に形成したコーチェライト等が用いられ、この担体上にアルミナのコーティングを行いこのアルミナ層に前述したNO_x吸蔵還元触媒成分（例えば、Pt、Rh等の貴金属成分とバリウムBa等のNO_x吸収剤）を担持させることによりNO_x吸蔵還元触媒層73が形成される。

【0067】また、酸素貯蔵成分層75は、上記アルミナコーティング層の上側（外側）にゼオライト等の多孔質層を形成し、この層に貴金属と酸素貯蔵成分とを担持させたものである。本実施形態では、酸素貯蔵成分層75の担持層としては、特にゼオライト系の物質のうちモルデナイトを使用し、このモルデナイト層上に貴金属としての白金Ptと酸素貯蔵成分としてのセリウムCeを担持させている。

【0068】また、酸素貯蔵成分層75の厚さはNO_x吸蔵還元触媒層73の厚さより薄く、NO_x吸蔵還元触媒層73の約1/6～1/5程度とされている。以下、本実施形態のように酸素貯蔵成分層73とNO_x吸蔵還元触媒層71とを2層コーティングとして配置した場合の効果について説明する。本実施形態においても、図1の実施形態と同様にNO_x放出時のNO_x吸蔵還元触媒層73の発熱と酸素貯蔵成分層におけるH₂の生成の効果を得ることができるのはもちろんであるが、本実施形態では酸素貯蔵成分層73とNO_x吸蔵還元触媒層75とを2層コーティング状に配置したことにより、NO_x吸蔵還元触媒層全体が均一に酸素貯蔵成分層に密着するようになるため、NO_x吸蔵還元触媒の昇温効果と酸素貯蔵成分層によるH₂の供給効果が更に良好になる。

【0069】また、本実施形態のようにNO_x吸蔵還元触媒層73の上側にゼオライト（本実施形態ではモルデナイト）層を設け、貴金属（本実施形態ではPt）を担持させることにより上記とは別の効果を得ることができる。内燃機関の排気中には潤滑油や燃料中に含まれる硫黄分の燃焼により硫黄酸化物（SO_x）が含まれている。また、排気中のSO_xはリーン空燃比下でNO_xの吸収と全く同じメカニズムでNO_x吸蔵還元触媒に吸収され吸収剤中に硫酸塩（例えばBaSO₄）を形成する。ところが、吸収剤中に形成された硫酸塩は硝酸塩に較べて安定しているため、NO_x吸蔵還元触媒からNO_xが放出される条件では放出されず徐々にNO_x吸蔵還元触媒中に蓄積される。このため、NO_x吸蔵還元触媒の吸収剤中に蓄積されたSO_x量が増大するとNO_xの

吸収に関与できる吸収剤の量が少なくなり、NO_x吸蔵還元触媒のNO_x吸蔵能力（最大NO_x吸蔵量）が低下する、いわゆるSO_x被毒が生じる。本実施形態のようにNO_x吸蔵還元触媒層の上側にゼオライト層を形成すると、排気が多孔質層を通過する際に排気中のSO_xがゼオライトに吸着され、NO_x吸蔵還元触媒層71に到達する排気中にはSO_xが含まれなくなるため、NO_x吸蔵還元触媒のSO_x被毒が防止される。しかも、SO_xのゼオライトへの吸着は物理吸着に近い形で行われ、SO_xはBaSO₄等の硫酸塩を形成しないため通常のNO_x吸蔵還元触媒からのNO_x放出条件下で容易にゼオライトからSO_xが脱離する。また、脱離したSO_xは下部のNO_x吸蔵還元触媒層71とは接触せずに排気中に放出されるため放出されたSO_xがNO_x吸蔵還元触媒に吸着されることがない。すなわち、本実施形態ではNO_x吸蔵還元触媒層71上に形成された酸素貯蔵成分層73はSO_xの吸着と脱離とが容易なSO_xトラップとしても機能することになる。また、本実施形態ではゼオライト層にPt等の貴金属成分を担持させているが、これによりゼオライト層を通過する際に排気中のSO₂が酸化されSO₃に転換される。SO₃はSO₂に較べてゼオライトに吸着されやすく、しかもリッチ空燃比雰囲気下では比較的低温（例えば300°C程度）で容易にゼオライトから脱離するようになる。このため、本実施形態では酸素貯蔵成分層75のSO_xトラップとしての性能が更に向上する効果がある。

【0070】なお、本実施形態ではNO_x吸蔵還元触媒担体の全長にわたって酸素貯蔵成分層を形成しているが、前述したようにNO_x吸蔵還元触媒のNO_x吸収量は担体前半部分で多くなる傾向があるため、図1の実施形態と同様に担体の前半部分のみを2層コーティング形状として担体前半部のみに酸素貯蔵成分層を形成するようにも良い。

【0071】次に、図1及び図6、図7の場合の酸素貯蔵成分の担持量について説明する。上述したように、NO_x吸蔵還元触媒の上流側に近接して酸素貯蔵成分配置することにより、NO_x吸蔵還元触媒のNO_x浄化率を向上させることができるが、NO_x浄化率を最大限に向上させるためには酸素貯蔵成分の担持量を最適な範囲に調整する必要がある。例えば、酸素貯蔵成分担持量が過少である場合には排気空燃比がリッチになったときのH₂、CO成分と酸素貯蔵成分との反応により生成する熱量が少なくなるため充分にNO_x吸蔵還元触媒成分の温度を上昇させることができなくなる。一方、酸素貯蔵成分の担持量が過大であると反応により生成する熱量は充分に大きくなるものの、排気中のH₂、CO成分等のうち上流側の酸素貯蔵成分で酸化されてしまうものの量が多くなり、NO_x吸蔵還元触媒に充分な還元剤成分を供給できなくなり、放出されたNO_xの還元が不充分になるおそれがある。

【0072】図8は、図1、または図6、図7の実施形態において NO_x 吸蔵還元触媒の上流側（または上側層）部分に担持させる酸素貯蔵成分（セリウム）の量を変化させて NO_x 吸蔵還元触媒全体としての NO_x 浄化率の変化を実測した結果を示すグラフである。図8は、酸素貯蔵成分としてセリウムをセリアーゼルコニア固溶体（ CeO_2 と ZrO_2 とのモル比1対1）の形で担持させた場合について示しており、この場合にはセリアーゼルコニア固溶体の担持量が30グラム/リットルから50グラム/リットルの範囲で最も NO_x 吸蔵還元触媒全体の NO_x 浄化率が向上することが判明した。

【0073】

【発明の効果】各請求項に記載の発明によれば、 NO_x 吸蔵還元触媒を使用した排気浄化装置において、常に高い NO_x 浄化能力を得ることを可能とする共通の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を自動車用内燃機関に適用した場合の概略構成を説明する図である。

【図2】図1のコンバータの一実施形態の構成を示す断

面図である。

【図3】図1のコンバータの他の実施形態の構成を示す断面図である。

【図4】図1のコンバータの他の実施形態の構成を示す断面図である。

【図5】図4の実施形態のコンバータの NO_x 浄化率を示すグラフである。

【図6】図1のコンバータの他の実施形態の構成を示す断面図である。

【図7】図6のコンバータの構成の詳細を説明する図である。

【図8】酸素貯蔵成分担持量による NO_x 浄化率の変化を示す図である。

【符号の説明】

1…機関本体

2…排気通路

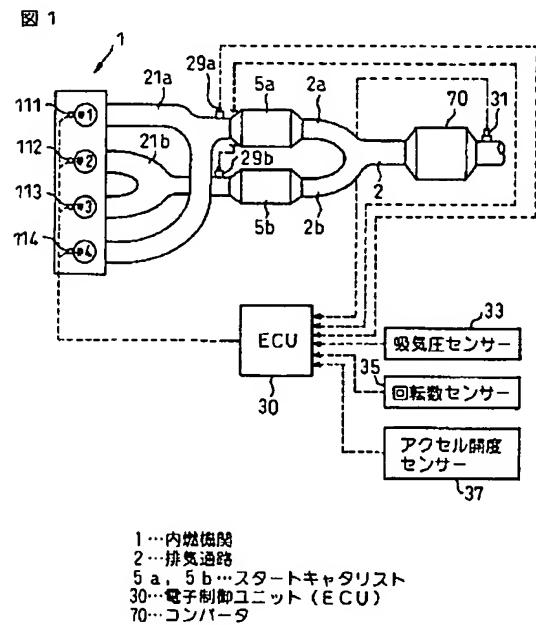
7… NO_x 吸蔵還元触媒

9…三元触媒

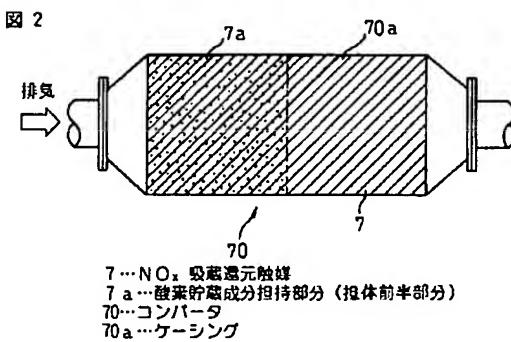
30…ECU（電子制御ユニット）

70…コンバータ

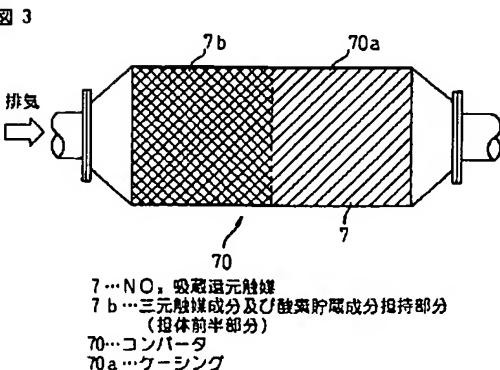
【図1】



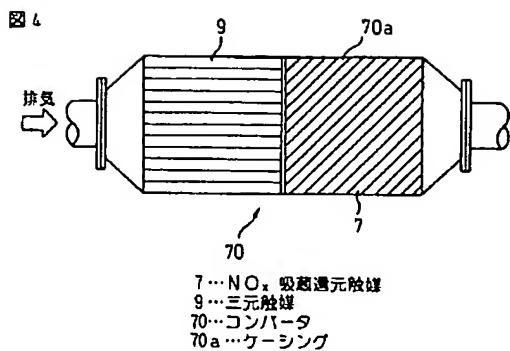
【図2】



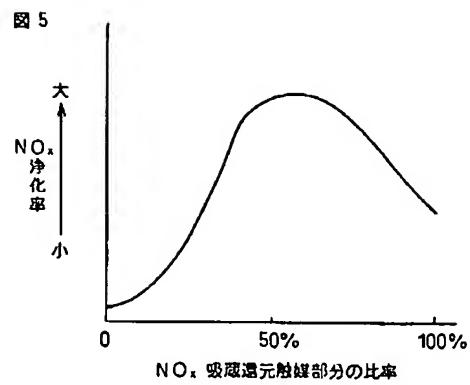
【図3】



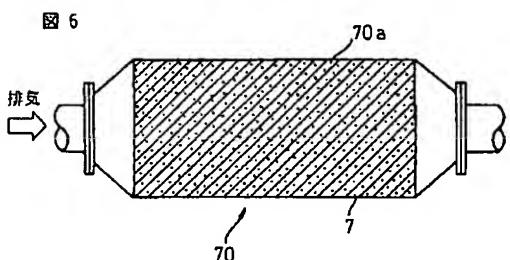
【図4】



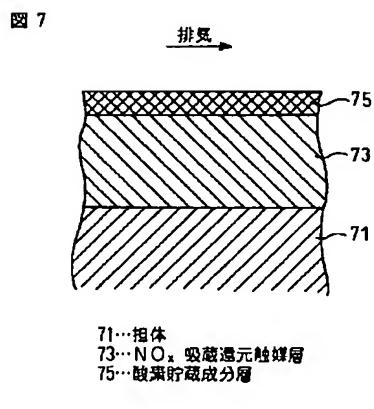
【図5】



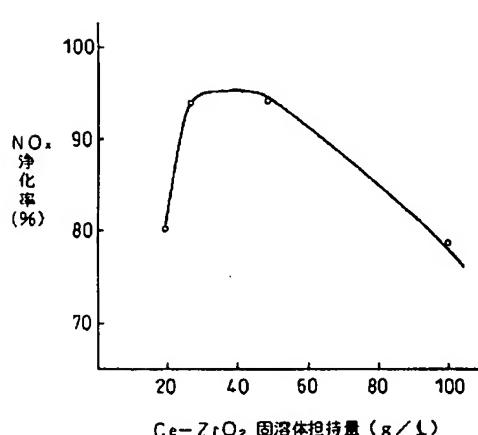
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

F 01 N 3/28

F 02 D 41/04

識別記号

3 0 1

3 0 5

F I

F 02 D 41/04

B 01 D 53/36

テ-マ-ト (参考)

3 0 5 A

1 0 2 H

(72) 発明者 伊藤 隆晟 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動 車株式会社内	(72) 発明者 久保 修一 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72) 発明者 田中 比呂志 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動 車株式会社内	(72) 発明者 政所 良行 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
	(72) 発明者 瀧 昌弘 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.